

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-87158

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 9 C 55/14		7258-4F		
C 0 8 J 5/18	C E T	9267-4F		
// B 2 9 K 25:00				
B 2 9 L 7:00		4F		
C 0 8 L 25:00				

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-237225

(22)出願日 平成4年(1992)9月4日

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 小田 尚伸

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 今井 正幸

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 吉永 知則

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムの製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明はシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムの製造方法に関し、更に詳しく言えば耐熱性、機械的特性、厚み均一性、平面性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムを高い生産性で製造する方法に関するものである。

【構成】 シンジオタクチックポリスチレン系重合体の未延伸シートを縦方向に延伸した後横方向に延伸する延伸工程と、この延伸工程の後テンターにおいて緊張熱固定を行なう熱固定処理工程を含むシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムの製造方法で、前記縦方向の延伸を未延伸シートのガラス転移温度より10℃以上高い温度から冷結晶化温度以下の温度範囲で行ない、横延伸を2つ以上の温度ゾーンで行ない、横延伸の最終ゾーンの温度が熱固定の最高温度より70℃低い温度から最高温度の温度範囲であることを特徴とするシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シンジオタクチックポリスチレン系重合体の未延伸シートを縦方向に延伸した後横方向に延伸する延伸工程と、この延伸工程の後テンターにおいて緊張熱固定を行なう熱固定処理工程を含むシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムの製造方法で、前記縦方向の延伸を未延伸シートのガラス転移温度より10℃以上高い温度から冷結晶化温度以下の温度範囲で行ない、横延伸を2つ以上の温度ゾーンで行ない、横延伸の最終ゾーンの温度が熱固定の最高温度より70℃低い温度から最高温度の温度範囲であることを特徴とするシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムの製造方法。

【請求項2】 熱固定の最高温度が220℃から融点未満である請求項1記載のシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムの製造方法。

【請求項3】 緊張熱固定終了後、熱固定の最高温度以下の温度で横方向に0.5～6%弛緩処理する請求項1または2記載のシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムの製造方法。

【請求項4】 緊張熱固定終了後または横弛緩処理後、ガラス転移温度より10℃以上高い温度で、熱固定の最高温度以下の温度で縦方向に0.1～3%弛緩処理する請求項1ないし3記載のシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明はシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムの製造方法に関し、更に詳しく言えば耐熱性、機械的特性、厚み均一性、平面性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムを高い生産性で製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 シンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムは耐熱性、電気特性、透明性などに優れ、磁気テープ用、写真・製版用、コンデンサー用、包装用等、各種のフィルム用途に展開が期待されている。シンジオタクチックポリスチレン系フィルムの製造法としては実質上無定形フィルムをガラス転移温度以上、冷結晶化温度以下の温度範囲で延伸し、緊張下に冷結晶化温度以上、融点未満の温度範囲で熱処理する方法（特開平1-110122）、重量平均分子量が100,000以上のシンジオタクチックポリスチレン系重合体を1軸方向に2倍以上あるいは2軸方向にそれぞれに1.5倍以上の延伸倍率で延伸する方法および120～250℃の温度で熱処理する製造方法（特開平1-316246）、シンジオタクチックポリスチレン系重合体またはそのせいで物からなる密度1.07g/cm³以下、結晶過度5～30%の延伸用予備成形体を加熱し、フィルムの複屈折率の絶対値が $3 \times 10^{-3} \sim 70 \times 10^{-3}$ の範囲になるように縦方向に延伸し、ついで横方向に逐

次延伸した後熱処理する方法（特開平3-99828）が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとしている課題】 しかし、上記従来の製造方法では、シンジオタクチックポリスチレン系重合体は延伸中に破断が発生しやすいため高倍率に延伸することができず、また低倍率に延伸した場合には製膜速度が低く、生産性が不良となり、また厚みむらおよび平面性が不良となることが分かった。また、上記従来の方法では、耐熱性を良好にするためには熱処理に長時間必要であり、得られた二軸延伸フィルムの平面性が不良となりやすく、また熱処理温度によっては十分な耐熱性が得られない場合があることが分かった。本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、耐熱性、機械的特性、厚み均一性、平面性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムを高い生産性で得るための製造方法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、延伸工程における縦方向の延伸を未延伸シートを、そのガラス転移温度より10℃以上高い温度から冷結晶化温度以下の温度範囲で行ない、横延伸を2つ以上の温度ゾーンで行ない、横延伸の最終ゾーンの温度が熱固定の最高温度より70℃低い温度から最高温度の温度範囲で行なうようにするか、またこの熱固定の最高温度を220℃から融点未満とするか、緊張熱固定終了後、熱固定の最高温度以下の温度で横方向に0.5～6%弛緩処理するか、緊張熱固定終了後または横弛緩処理後、ガラス転移温度より10℃以上高い温度で、熱固定の最高温度以下の温度で縦方向に0.1～3%弛緩処理することを特徴とする、耐熱性、機械的特性、厚み均一性、平面性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムを高い生産性で得るための製造方法を提供するものである。また本発明で得られたシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムの特性を評価したところ、幅方向の物性の差が小さいことが明らかになり、均一な物性をフィルムのほぼ全幅方向に得ることが可能になり、非常に優れた製造方法であることが明らかになった。本発明に用いられる立体規則性がシンジオタクチック構造であるポリスチレン系重合体は、側鎖であるフェニル基又は置換フェニル基が核磁気共鳴法により定量されるタクティシティがダイアッド（構成単位が二個）で85%以上、ペンタッド（構成単位が5個）で50%以上のシンジオタクチック構造であることが望ましい。

【0005】 該ポリスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ（p-、m-又はo-メチルスチレン）、ポリ（2,4-、2,5-、3,4-又は3,5-ジメチルスチレン）、ポリ（p-ターシャリーブチルスチレン）などのポリ（アルキルスチレン）、ポリ（p-、m-又はo-クロロスチレン）、

ポリ(p-, m-又はo-ブロモスチレン)、ポリ(p-, m-又はo-フルオロスチレン)、ポリ(o-メチル-p-フルオロスチレン)などのポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(p-, m-又はo-クロロメチルスチレン)などのポリ(ハロゲン置換アルキルスチレン)、ポリ(p-, m-又はo-メトキシスチレン)、ポリ(p-, m-又はo-エトキシスチレン)などのポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(p-, m-又はo-カルボキシメチルスチレン)などのポリ(カルボキシアルキルスチレン)ポリ(p-ビニルベンジルプロピル)などのポリ(アルキルエーテルスチレン)、ポリ(p-トリメチルシリルスチレン)などのポリ(アルキルシリルスチレン)、さらにはポリ(ビニルベンジルジメトキシホスファイド)などが挙げられる。本発明においては、前記ポリスチレン系重合体のなかで、特にポリスチレンが好適である。また、本発明で用いるシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系重合体は、必ずしも単一化合物である必要はなく、シンジオタクティシティが前記範囲内であればアタクチック構造やアイソタクチック構造のポリスチレン系重合体との混合物や、共重合体及びそれらの混合物でもよい。また本発明に用いるポリスチレン系重合体は、重量平均分子量が10,000以上、更に好ましくは50,000以上である。重量平均分子量が10,000未満のものでは、強度特性や耐熱性に優れた二軸延伸フィルムを得ることができない。重量平均分子量の上限について特に限定されるものではないが、150,000以上では延伸張力の増大に伴う破断の発生等が生じることもあり、余り好ましくない。本発明に用いられるポリスチレン系重合体には必要に応じて、公知の滑剤微粒子、酸化防止剤、帯電防止剤等を適量配合したものを用いることができる。配合量は、ポリスチレン系重合体100重量%に対して、10重量%以下が望ましい。10重量%を越えると延伸時に破断が起こり易くなり、生産安定性が不良となり、好ましくない。

【0006】滑剤微粒子の種類及び添加量は特に限定されるものではないが、シリカ、二酸化チタン、タルク、カオリナイト等の金属酸化物、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属の塩または有機ポリマーからなる粒子等のシンジオタクチックポリスチレン系ポリマーに対し不活性な粒子が例示される。そして、これらの滑剤は、いずれか一種を単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよいが、滑り性が良好なフィルムを得るためには、使用する滑剤の平均粒子系は $0.01\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下、特に $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、粒子径のばらつき度(標準偏差と平均粒子径との比率)が25%以下が好ましく、添加量はシンジオタクチックポリスチレン系ポリマー100重量%に対し0.005重量%以上2.0重量%以下含有することが好ましく、特に0.1重量%以上1.0重量%以下が好ましい。また、滑剤粒子の形状は、面積形状係数が60%以上のものが1種類以上含まれていることが好ましい。この

面積形状係数は次式によって求められる。

面積形状係数 = (粒子の投影断面積 / 粒子に外接する円の面積) $\times 100$ (%)

これらの微粒子の添加方法は特に限定されないが、スチレン系単量体の重合工程の任意の課程で添加する方法、重合後にマスターバッチとして混練する方法、または熔融押出し時に直接投入添加する方法が挙げられる。

【0007】本発明に於て、延伸工程における縦方向の延伸は、未延伸シートを、そのガラス転移温度より 10°C 以上高い温度から冷結晶化温度以下の温度範囲で行なうことが必要である。好ましくはガラス転移温度より 20°C 以上高い温度から冷結晶化温度以下である。縦方向の延伸温度がガラス転移温度より 10°C 以上高い温度未満では、延伸が冷延伸となりフィルムが白化することがある。また、高倍率に延伸すると、破断が発生しやすく、また最終フィルムの熱寸法安定性が不良となり耐熱性に優れたフィルムが得られない。また、冷結晶化温度より高い温度ではフィルムの結晶化が進み、続く横延伸が困難になる。縦方向の最適延伸倍率は延伸速度により異なるため限定できないが、延伸倍率を高くしていく課程で、延伸張力の立ち上がる延伸倍率または配向が大きく変化し始める倍率から、これらの倍率より0.5倍高い倍率以下がよい。これらの倍率の目安とすると、3.0~4.5倍程度である。縦方向の延伸速度は10000%/min以上、好ましくは15000%/min以上、更に好ましくは20000%/min以上である。10000%/min未満では機械的強度や平面性が不良になりやすい。また縦方向の延伸は一段でもよいが、二段以上でもよい。二段以上縦延伸する場合、最終の縦方向の延伸まではガラス転移温度より 20°C 以上高温で、フィルムの厚み均一性が保たれ且つ低配向な状態となるように延伸することが好ましい。最終の縦方向の延伸において、延伸張力の立ち上がる延伸倍率または配向が大きく変化し始める倍率から、これらの倍率より0.5倍高い倍率以下の倍率で延伸するのがよい。更に、縦方向の延伸が終了した後フィルムを冷却する必要がある。縦延伸におけるフィルムは延伸温度を冷結晶化温度以下に設定しても延伸発熱等により結晶化が進むためであると考えられるが、冷却を行わない場合続く横方向の延伸において破断が発生しやすくなる。冷却は縦延伸を行ったロールの高速側のロールで行うことが好ましい。また、この冷却温度は 40°C 程度より低くすることが好ましい。多段に延伸する場合には、後段で行う延伸が連続して行われ且つ温度が冷結晶化温度より低い場合は必ずしも各延伸においてそれぞれ 40°C 程度まで冷却をする必要はない。

【0008】本発明において、延伸工程における横方向の延伸は2つ以上の温度ゾーンで行ない、横延伸の最終ゾーンの温度が熱固定の最高温度より 70°C 低い温度から最高温度の温度範囲で行なう必要がある。これにより耐熱性、機械的特性、厚み均一性、平面性に優れたシンジ

オタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムを高い生産性で得ることが可能となる。横方向の延伸を1ゾーンで行なった場合、延伸温度が比較的低い条件、即ちガラス転移温度より10~30℃高い温度では、高倍率延伸が困難であるため厚み均一性、生産性が不良になり、延伸温度が比較的高い場合、即ちガラス転移温度より30℃以上高い場合、延伸倍率は高く出来るが、機械的特性が不良になりやすく、また平面性や厚み均一性も良好なものを得ることが困難となる。横延伸の最終ゾーンの温度が熱固定の最高温度より70℃以上低い温度では、熱固定中に破断が発生しやすく、また耐熱性、厚み均一性を良好とすることが難しい。熱固定の最高温度より高い温度では、延伸中に破断が発生しやすく、また平面性が不良になりやすい。

【0009】横方向の延伸温度は最初の延伸温度から最終の延伸温度まで徐々に高温になっていくのが好ましく、最初の横方向の延伸温度はガラス転移温度より10℃~50℃高い温度が好ましい。また隣り合う各ゾーン間の温度差は100℃以下が好ましく、更に好ましくは70℃以下、特に好ましくは50℃以下である。ここで、横方向の延伸は連続で行ってもよく、又横方向の延伸の途中に定長ゾーンや弛緩ゾーンを設けてもよい。これらの場合においても、横延伸工程中の各ゾーンの温度は前のゾーンの温度より低くすることは、破断の原因となり好ましくない。

【0010】本発明に於て、緊張熱固定の最高温度は、220℃から融点未満とすることが好ましい。更に好ましくは、230℃以上で融点より10℃以上低い温度である。熱固定の最高温度が220℃以下では耐熱性を良好にためには、熱固定に長時間必要かまたは十分な耐熱性が得られないかである。融点より高い温度では溶解のため生産が出来ない。熱固定に必要な時間は、熱固定の温度および必要とする耐熱性によって異なるが、30秒を越えることはなく、通常は10秒以下で十分である。本発明においては、緊張熱固定終了後、熱固定の最高温度以下の温度で横方向に0.5~6%弛緩処理する。これにより横方向の熱収縮率が更に改善される。弛緩処理温度は、耐熱性の必要とされる温度とその温度における収縮率によって決まるが、通常は耐熱性の必要とされる温度より10℃~30℃程度高い温度がよい。本発明においては、緊張熱固定終了後または横弛緩処理後、ガラス転移温度より10℃以上高い温度で、熱固定の最高温度以下の温度で縦方向に0.1~3%弛緩処理する。これにより、縦方向の熱収縮率が更に改善される。弛緩処理温度は、耐熱性の必要とされる温度とその温度における収縮率によって決まるが、通常は耐熱性の必要とされる温度より10℃~30℃程度高い温度がよい。

【0011】

【実施例】以下に実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

い。本発明に用いる測定・評価方法を以下に示す。

(1) 200℃における熱収縮率(HS200)

無張力の状態で200℃の雰囲気中30分におけるフィルムの収縮率を求めた。

(2) 弾性率

フィルムを幅10mm、長さ間隔100mmに於て引っ張り試験機(島津製作所製オートグラフ)に取付け、温度23℃、湿度65%RHの環境下で、200mm/分の速度で引っ張り、立ち上がりの伸びに対する強度をkg/mm²単位で求めた。

【0012】(3) 厚み均一性

膜厚測定機(ミクロン計測器社製)を用い、長手方向に5m測定し、厚みの均一性を5段階評価し、次のランク付けで表した。

1級: 厚みむら10%以上

2級: 厚みむら8~10%

3級: 厚みむら6~8%

4級: 厚みむら4~6%

5級: 厚みむら4%未満

ここで厚みむらは次式で算出した。

厚みむら=[(フィルム最大厚み-フィルム最小厚み)/フィルム平均厚み]×100(%)

(4) 平面性

幅50cmのフィルムをロールから長さ200cm巻出し、フィルムの平面性の状態を観察し5段階評価し、次のランク付けで表した。

1級: 強い張力をかけても波打ち全面にあり

2級: 強い張力をかけても波打ち一部あり

3級: 強い張力をかけると波打ちなし

4級: 弱い張力をかけると波打ちなし

5級: 張力をかけなくても波打ちなし

【0013】実施例1

滑剤として、平均粒子径1.0μm、ばらつき度20%、面積形状係数80%の炭酸カルシウムをシンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量300000)100重量%に対して3.0重量%添加したポリマーチップと、滑剤の添加されていないポリマーチップを重量比で1対9の割合で混合した後、乾燥し、295℃で溶融し、200μmのリップギャップのTダイから押し出し、40℃の冷却ロールに静電印荷法により密着・冷却固化し、82μmの無定形シートを得た。該無定形シートをまずロールにより95℃に予熱し、表面温度700℃の赤外線加熱ヒーターを4本使用し、更に加熱し、フィルム温度135℃で縦方向に3.8倍延伸した。ここで延伸テンションの立ち上がりは3.7倍であった。縦方向の延伸を行った2本のロールの高速側のロールで35℃にフィルムを冷却した。その後、テンターで、フィルムを120℃に予熱し、最初の横延伸温度は120℃で2.5倍延伸し、ついで170℃で1.2倍横延伸し、更に200℃で1.2倍横延伸した。次に、260℃で10秒間緊張熱固定処理した。

【0014】実施例2

実施例1で得られたフィルムを更に220℃で3%横方向に弛緩処理した。

実施例3

実施例2で得られたフィルムを更に220℃で2%縦弛緩処理した。

【0015】比較例1

実施例1における横方向の延伸と変形速度は同様とし、温度を120℃一定とした以外は同様の方法で行なった。横方向の延伸倍率を、実施例1の全倍率と同様の3.6倍としたところ、破断が頻発し安定な生産が行えなかった。

比較例2

比較例1の無定形シートの厚みを75 μ mとし、横方向の延伸倍率を3.3倍にした以外は同様に行った。

比較例3

比較例1の横方向の延伸温度を150℃で行った以外は同様に行った。

【0016】

【発明の効果】以上、記載のとおり、延伸工程における

縦方向の延伸を未延伸シートを、そのガラス転移温度より10℃以上高い温度から冷結晶化温度以下の温度範囲で行ない、横延伸を2つ以上の温度ゾーンで行ない、横延伸の最終ゾーンの温度が熱固定の最高温度より70℃低い温度から最高温度の温度範囲で行なうようにするか、またこの熱固定の最高温度を220℃から融点未満とするか、緊張熱固定終了後、熱固定の最高温度以下の温度で横方向に0.5～6%弛緩処理するか、緊張熱固定終了後または横弛緩処理後、ガラス転移温度より10℃以上高い温度で、熱固定の最高温度以下の温度で縦方向に0.1～3%弛緩処理することにより、耐熱性、機械的特性、厚み均一性、平面性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムをほぼ全幅方向に均一な物性で得ることが可能となり、その結果、高速で且つ幅方向に高収率で優れた特性を持つシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムを得ることができ、従って本発明の工業的価値は大である。

【0017】

【表1】

	HS200 縦／横 (%)	弾性率 縦／横 (kg/mm ²)	厚み均一性 (級)	平面性 (級)
実施例 1	4.1/4.5	435/537	5	5
2	3.8/1.3	430/525	5	5
3	1.5/1.2	425/520	5	4
比較例 1	破断頻発			
2	4.5/4.8	425/480	3	2

フロントページの続き

(72)発明者 奥平 正

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)